

(4)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-203552  
 (43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/58  
 H01M 10/40

(21)Application number : 2000-402666  
 (22)Date of filing : 28.12.2000

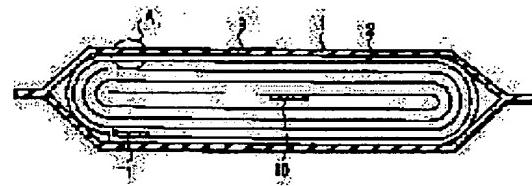
(71)Applicant : TOSHIBA CORP  
 (72)Inventor : INAGAKI HIROTAKA  
 SATO YUICHI  
 ISHII HARUYOSHI  
 UENO RYUICHI  
 TAKAMI NORIO

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery which enables coexistence of high electric discharge capacity and outstanding cycle characteristic, and its manufacturing method by development of a high capacity positive-electrode material which is not accompanied by a generation of gas.

**SOLUTION:** In a non-aqueous electrolyte battery which consists of a positive-electrode active material which have a compound metal oxide having Li and Ni as main ingredients, a negative electrode which can delete/insert Li, and a non-aqueous electrolyte, the pH of the above compound metal oxide is 10 to 11.5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.08.2002  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3567131  
 [Date of registration] 18.06.2004  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-203552

(P2002-203552A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl'

H 01 M 4/58  
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58  
10/40テマコート(参考)  
5 H 0 2 9  
Z 5 H 0 5 0

(21)出願番号 特願2000-402666(P2000-402666)

(22)出願日 平成12年12月28日(2000.12.28)

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全14頁)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 稲垣 浩貴

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 佐藤 雄一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 100081732

弁理士 大胡 奥夫 (外2名)

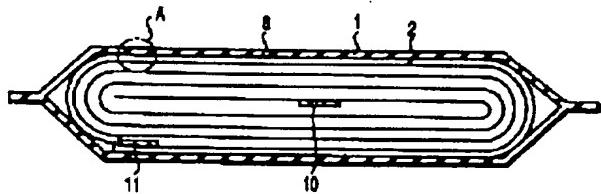
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

## (57)【要約】

【課題】 ガス発生を伴わない高容量正極材料の開発により、高い放電容量と優れたサイクル特性の両立を可能にするリチウム二次電池、及びその製造方法を提供することを目的とする。

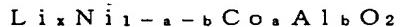
【解決手段】 Li, Niを主成分とする複合金属酸化物を正極活性物質とし、Liを脱・挿入し得る負極と、非水電解質とから構成される非水電解質電池において、前記複合金属酸化物のpHが10~11.5であることを特徴とする非水電解質電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Li}$  および  $\text{Ni}$  を主成分とする複合酸化物を正極活物質として含有する正極と、 $\text{Li}$  の貯蔵および放出が可能な負極活物質を含有する負極と、前記正極および負極間に挟まれた非水電解質とを、外装材中に被覆した非水電解質電池において、前記正極活物質は、pH値が10～11.5であり、細孔平均径が3～30nmの範囲内にあることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】  $\text{Li}$  および  $\text{Ni}$  を主成分とする複合酸化物 \*10



(ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.15 \leq a \leq 0.25$ 、 $0 < b \leq 0.10$ )

○【請求項4】 前記外装材は、厚さ0.5mm以下のシートからなることを特徴とする請求項1あるいは2記載の非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

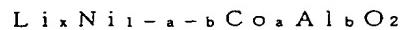
【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解質二次電池として、リチウム二次電池が商品化されている。この電池は、正極にリチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解質にリチウム塩を溶解した有機溶媒が用いられている。

【0003】 ところが、近年、携帯機器の多機能化・高性能化に伴い、機器の消費電力は高まりつつあり、その電源となる電池に対して、高容量化の要求が一層強くなってきた。そこで、従来のリチウムコバルト酸化物に比べて、高容量化が期待できるリチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ や $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Al}_b\text{O}_2$ )の開発が進んでいる(特開2000-195514号など)。

【0004】 また、その一方で、携帯機器の軽量・薄型化が進むに連れ、電池自体の薄型化も必要となり、最近ではラミネートフィルムを外装材として用いる薄型電池の開発も進み、正極にリチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解質にリチウム塩を溶解した有機溶媒やポリマー電解質を用いた薄型電池が実用化されつつある。



(ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.15 \leq a \leq 0.25$ 、 $0 < b \leq 0.10$ )

また、前記外装材は、厚さ0.5mm以下のシートを使用できる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 本発明の非水電解液二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を図1乃至図3を

\*を正極活物質として含有する正極と、 $\text{Li}$  の貯蔵および放出が可能な負極活物質を含有する負極と、前記正極および負極間に挟まれた非水電解質とを、外装材中に被覆した非水電解質電池において、前記正極活物質は、pH値が10～11.5であり、細孔容積が $0.001 \sim 0.01 \text{cc/g}$ の範囲内にあることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項3】 前記正極活物質は、(1)式で表される複合酸化物であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載の非水電解質電池。

## (1)

※【0005】 ところが、このリチウムニッケル酸化物をラミネートタイプの薄型電池に利用すると、初充電時や高温貯蔵時に多量のガスが発生し、電池が大きく膨れてしまうという問題が生じていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、高容量で充放電サイクル性能に優れ、初充電や高温貯蔵時にもガスが発生しにくい正極を用いることにより、高容量でサイクル寿命の優れた非水電解質電池を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水電解質電池は、 $\text{Li}$  および  $\text{Ni}$  を主成分とする複合酸化物を正極活物質として含有する正極と、 $\text{Li}$  の貯蔵および放出が可能な負極活物質を含有する負極と、前記正極および負極間に挟まれた非水電解質とを、外装材中に被覆した非水電解質電池において、前記正極活物質は、pH値が10～11.5であり、細孔平均径が3～30nmの範囲内にあることを特徴とする。

【0008】 本発明の非水電解質電池は、 $\text{Li}$  および  $\text{Ni}$  を主成分とする複合酸化物を正極活物質として含有する正極と、 $\text{Li}$  の貯蔵および放出が可能な負極活物質を含有する負極と、前記正極および負極間に挟まれた非水電解質とを、外装材中に被覆した非水電解質電池において、前記正極活物質は、pH値が10～11.5であり、細孔容積が $0.001 \sim 0.01 \text{cc/g}$ の範囲内にあることを特徴とする。

40 【0009】 また、前記正極活物質は、(1)式で表される複合酸化物を使用できる。

## ※【0010】

## (1)

参照して詳細に説明する。図1は、本発明に係わる第1の非水電解液二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図、図2は図1のA部を示す拡大断面図、図3は図1の二次電池における正極層、多孔質性のセパレータ及び負極層の境界付近を示す模式図である。

50 【0012】 図1に示すように、例えばフィルムからな

る外装材1は、電極群2を包囲している。前記電極群2は、正極、セパレータおよび負極からなる積層物が偏平形状に巻回された構造を有する。

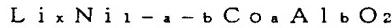
【0013】積層物は、図2に示すように、(図の下側から)セパレータ3、正極12、セパレータ3、負極13、セパレータ3、正極12、セパレータ3、負極13が順次積層されたものからなる。正極12は一対の正極層4で正極集電体5を挟持し、負極13は一対の負極層6で負極集電体7を挟持した構造である。

【0014】電極群2は、最外層に前記負極集電体7が位置しており、この電極群2の表面は、接着部8が存在しており、外装材1の内面は、前記接着部8によって電極群2に接着されている。

【0015】このような薄型リチウムイオン二次電池ではセパレータ3の表裏には正極層4あるいは負極層6が配置される。図3に示すように正極層4あるいは負極層6を構成する粒子間やこの粒子とセパレータ3の空隙には、接着性を有する高分子9がそれぞれ保持されている。正極12及びセパレータ3は、正極層4及びセパレータ3の内部及びこれらの境界に点在する接着性を有する高分子9により接着されている。一方、負極13及びセパレータ3は、負極層6及びセパレータ3の内部及びこれらの境界に点在する接着性を有する高分子9により接着されている。

【0016】例えば非水電解液を前記外装材1内の電極群2に含浸させ、セパレータの細孔中に供給することできパレータを電解質板として機能させる。

【0017】電極群2の正極集電体5には帯状の正極リ\*



(1)

ただし、式(1)中のxは $0.05 \leq x \leq 1.10$ を、  
aは $0.15 \leq a \leq 0.25$ を、bは $0 < b \leq 0.10$ を満たす。

【0023】また、本発明に用いるこのNi系活物質は、そのpH値が10~11.5の範囲内に制御されたものである。その理由を以下に説明する。

【0024】炭酸リチウムは、Ni系活物質製造工程において、水酸化リチウムとニッケル水酸化物(ニッケル合金の水酸化物も含む)とを酸素雰囲気中で反応させると、複合酸化物になりきれなかったLi成分に起因して副成される。この炭酸リチウム量を低減させ、pH値で示した時に11.5よりも小さくさせることでガス発生量を抑制することが可能になる。

【0025】この理由は定かではないが、活物質表面に残存する炭酸リチウムが電解液などと反応することで二酸化炭素や炭化水素ガスが発生するため、この炭酸リチウムの残存量を低減させることでNi系活物質を使用すると初充電時や高温貯蔵時に発生するガス量を低減できたものと考える。

【0026】また、水酸化リチウムとニッケル水酸化物との反応させる時に、水酸化リチウムの比率を少なくす

\*ード10の一端が接続されており、一方正極リード10の他端は外装材1から延出させて正極端子と接続される。また負極リード11の一端は電極群2の負極集電体7に接続し、他端は外装材1から延出して負極端子と接続される。なお、前述した図1においては、電極群2の表面全体に接着部8を形成したが、電極群2の一部に接着部8を形成しても良い。電極群2の一部に接着部8を形成する場合、少なくとも電極群の最外周に相当する面に形成することが好ましい。また、接着部8はなくても良い。

【0018】以下、正極12、負極13、セパレータ3など、各構成毎に詳細に説明する。

【0019】1) 正極12

正極は集電体の片面もしくは両面に正極層を形成した構造をしている。この正極層は、少なくとも正極活性物質及び導電剤を含み、また、正極活性物質同士を結着する結着剤を含んでいても良い。

【0020】本発明に係る正極活性物質は、LiおよびNiを主成分とする複合酸化物である(以下、Ni系活性物質と呼ぶ)。このNi系活性物質はLiCO<sub>2</sub>などを使用した電池に比べ、電池容量を大きくすることが可能である。

【0021】より具体的には、式(1)に示すような複合酸化物を使用することができ、ここに例示するように、Ni一部をCo、Alなど他の元素で置換したものを使用することができる。

【0022】

30 ることで副生成する炭酸リチウム量を低減させ、pH値を低下させることは可能であるが、水酸化リチウムの比率を低下させると得られる活性物質中のリチウムの比率が低下し、その結果電池容量が低下する。そのため、電池容量を高容量に保持するために使用する水酸化リチウム量を低減させないために、得られる活性物質のpH値は1.0よりも大きくなる。

【0027】また、電池容量の維持と、ガス発生量の低減を考慮し、より好ましくは正極活性物質のpH値は1.0~11.25の範囲であることが好ましい。

40 【0028】なお、本発明に係る正極活性物質のpHは、以下の手順で測定したものである。すなわち、正極活性物質を2gを100mlの純水に分散し、約10分攪拌した後、活性物質を濾過し、濾液を得る。この濾液のpHを正極活性物質のpHとする。

【0029】また、本発明者らは、前述したような本発明に係る正極活性物質において、その細孔体積の80%以上が1nm~100nmの細孔径を有する、あるいは且つ細孔平均径が3~30nmの範囲内にある粒子を使用することで、電解液がスムーズ且つ十分に正極活性物質に含浸されるために、過充電状態になり難く、ガス発生を

効果的に抑制することができるを見出した。すなわち、細孔径が1 nmより小さいと物理的な抵抗のために電解液の含浸がスムーズに行われず、100 nmより大きいと電解液の濡れ性や毛細管現象の点で含浸し辛くなる。また、同様な観点から、細孔容積は0.001～0.01 cc/gの範囲内にあることが好ましい。細孔容積が0.001 cc/gより小さいと含浸する電解液量が不足し、ガス発生抑制効果が薄れる。細孔容積が大きくなるほど、ガス発生抑制効果は高まるが、容積の増加は体積あたりのエネルギー密度の低下に繋がるため、0.01 cc/g以下とすることが好ましい。

【0030】さらに、容量とサイクル性の観点から、前記複合酸化物の組成は、(1)式の範囲内に制御することが好ましく、更には(2)式の範囲内に制御することが好ましい。

### 【0031】



(ただし、0.05 ≤ x ≤ 1.10, 0.18 ≤ a ≤ 0.20, 0.03 ≤ b ≤ 0.07)

また、本発明に係る正極活物質は以下のようにして作製できる。

【0032】水酸化リチウムとニッケル水酸化物を原料として用いるが、この原料粉の性状が重要であり、比表面積の大きい原料を用いること、原料粉の粒度分布の小さいものを使用することが好ましく、例えば比表面積1.0～100 m<sup>2</sup>/g程度のものを使用すること、平均粒径10 μm以下、より好ましくは0.1～3 μm程度の平均粒径で、80 wt%以上の粒子の径が平均粒径の±20%の範囲にある材料を使用することが好ましい。また、水酸化リチウム原料粉末とニッケル水酸化物原料粉末との平均粒径の比率が0.8～1.2であることが好ましい。

【0033】このように原料の粒度及び比表面積を制御すると、有機溶剤を溶媒として分散器によって粉碎混合した時に、原料が微細、かつ均一に分散した状態を作り出すことができ、以下の工程でスムーズな焼成が可能となる。すなわち、副生成物である炭酸リチウムの生成量をより低減させることができる。

【0034】均一に混合・分散した原料を乾燥した後、500℃前後の仮焼成と、750℃前後の本焼成を行う。焼成時間は、10～50時間程度で十分であるが、酸化雰囲気、好ましくは酸素気流中での焼成が必要である。この条件は公知の技術であるが、本発明では、焼成チャンバー内が負圧にならない圧力下で焼成することが好ましい。これにより、水酸化リチウムの飛散が少なくなり、副成される炭酸リチウム含有量の少ない正極活物質を得ることができる。

【0035】また、前述した焼成は、混合した原料粉を予めペレット化しておくことが好ましい。ペレットのサイズは特に限定されるものではないが、合成後の粉碎の

しやすさや取扱い性を考慮すると、5～30 mm程度のサイズにすることが好ましい。このようにすることで、比較的リチウム元素成分の多い正極活物質を製造しても焼成時に副生成される炭酸リチウム量を低減させることができると共に、平均細孔径が3～30 nmで、細孔容量が0.001～0.1 cc/gに制御された正極活物質を得ることができる。

【0036】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げができる。前記結着剤は、活物質を集電体に保持させ、かつ活物質同士をつなぐ機能を有する。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPD)、ステレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。

【0037】前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0038】前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0039】中でも、直径3 mm以下の孔が10 cm<sup>2</sup>当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。すなわち、導電性基板に開口された孔の直径が3 mmよりも大きくなると、十分な正極強度が得られなくなる恐れがある。一方、直径3 mm以下の孔の存在割合が前記範囲よりも少なくなると、電極群に非水電解液を均一に浸透することが困難になるため、十分な充放電サイクル特性が得られなくなる恐れがある。孔の直径は、0.1～1 mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、10 cm<sup>2</sup>当り10～20個の範囲にすることがより好ましい。

【0040】前述した直径3 mm以下の孔が10 cm<sup>2</sup>当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを10～100 μmの範囲にすることが好ましい。厚さを10 μm未満にすると、十分な正極強度が得られなくなる恐れがある。一方、厚さが100 μmを越えると、電池重量および電極群の厚さが増加し、薄型二次電池の重量エネルギー密度や、体積エネルギー密度を十分に高くすることが困難になる恐れがある。厚さのより好ましい範囲は、12～50 μmである。

【0041】前記集電体としては、無孔の導電性基板も用いることができる。このとき、集電体の厚さは、5～20 μmの範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、正極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

【0042】正極層の厚さは、10～100μmの範囲にすることが好ましい。なお、正極集電体の両面に正極層が担持されている場合、正極層の片面の厚さが10～100μmで、正極層の合計厚さが20～200μmの範囲となる。正極層の厚さを10μm未満にすると、集電体重量比率と体積比率が高くなるため、エネルギー密度が低下する。厚さの好ましい下限値は、30μmで、更に好ましい下限値は50μmである。一方、正極層の厚さが100μmを超えると、急速充放電サイクル時に非水電解液が正極表面に集中し、正極内部における電極反応がほとんど進行しなくなるため、サイクル寿命が低下する。厚さの好ましい上限値は85μmで、更に好ましい上限値は60μmである。特に、正極活性物質層の厚さは、10～60μmの範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、大電流放電特性とサイクル寿命が大幅に向向上する。更に好ましい範囲は、30～50μmである。前記正極層の厚さは、以下に説明する方法で測定される。まず、互いに1cm以上離れて存在する10点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより正極の厚さを測定する。但し、測定しようとしている正極が、集電体の両面に正極活性物質層が担持された構造を有する場合には、片方の正極活性物質層を除去してから正極の厚さを測定する。次いで、集電体から正極活性物質層を除去し、集電体の厚さを測定する。集電体の厚さは、互いに1cm以上離れて存在する10点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより求められる。前記正極の厚さと前記集電体の厚さの差を、求める正極活性物質層の厚さとする。正極層の空隙率は、負極層の空隙率に比べて低くすることが好ましい。また正極層の空隙率は、25～40%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。空隙率を25%未満にすると、正極層の厚さを規制していても非水電解液を均一に浸透させることが困難になる恐れがある。一方、空隙率が40%を超えると、高容量、つまり高エネルギー密度を得られなくなる恐れがある。空隙率のより好ましい範囲は、30～35%である。

#### 【0043】2) 負極

負極は、リチウムイオンを吸収・放出する、炭素質などの負極活性質、接着性を有する高分子及び結着剤を含む負極層が負極集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有す。

【0044】前記負極層は、リチウムイオンを吸収・放出する負極活性質を含む。また、負極層は、接着性を有する高分子とは別に、負極材料を結着する結着剤を含んでいる。前記炭素質としては、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体など（特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維が容量や充放電

サイクル特性が高くなり好ましい）に500～3000℃で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料等を挙げることができる。中でも、前記熱処理の温度を2000℃以上にすることにより得られ、

(002) 面の面間隔d002が0.340nm以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解液二次電池は、電池容量および大電流放電特性を大幅に向向上することができる。前記面間隔d002は、0.336nm以下であることが更に好ましい。

【0045】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレンジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を用いることができる。

【0046】炭素質物及び前記結着剤の配合割合は、炭素質物90～98重量%、結着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。

【0047】負極集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0048】中でも、直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。すなわち、導電性基板の孔の直径が3mmよりも大きくなると、十分な負極強度が得られなくなる恐れがある。一方、直径3mm以下の孔の存在割合が前記範囲よりも少なくなると、電極群に非水電解液を均一に浸透させることが困難になるため、十分な充放電サイクル特性が得られなくなる恐れがある。孔の直径は、0.1～1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、10cm<sup>2</sup>当り10～20個の範囲にすることがより好ましい。

【0049】前述した直径3mm以下の孔が10cm<sup>2</sup>当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを8～50μmの範囲にすることが好ましい。厚さを8μm未満にすると、十分な負極強度が得られなくなる恐れがある。一方、厚さが50μmを越えると、電池重量および電極群の厚さが増加し、薄型二次電池の重量エネルギー密度や、体積エネルギー密度を十分に高くすることが困難になる恐れがある。

【0050】負極集電体としては、無孔の導電性基板も用いることができる。このとき、集電体の厚さは、5～20μmの範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、負極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

【0051】負極層は、リチウムイオンを吸収・放出する物質であれば特に制限されず、炭素物質以外にも、アルミニウム、マグネシウム、スズ、けい素等の金属か、金属酸化物か、金属硫化物か、もしくは金属窒化物から選ばれる金属化合物や、リチウム合金を含むものであってよい。

【0052】前記金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タンクステン酸化物等を挙げることができる。前記金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物、チタン硫化物等を挙げることができる。

【0053】前記金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。

【0054】前記リチウム合金としては、例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。

【0055】負極層の厚さは、 $10\sim100\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。なお、負極集電体の両面に負極活物質層が担持されている場合、負極活物質層の片面の厚さを $10\sim100\mu\text{m}$ にし、かつ負極活物質層の合計厚さを $20\sim200\mu\text{m}$ の範囲にすることが望ましい。負極活物質層の厚さを $10\mu\text{m}$ 未満にすると、集電体重量比率と体積比率が高くなるため、エネルギー密度を十分に向上させることができることが困難になる恐れがある。厚さの好ましい下限値は、 $30\mu\text{m}$ で、更に好ましい下限値は $50\mu\text{m}$ である。一方、負極活物質層の厚さが $100\mu\text{m}$ を超えると、非水電解液が負極表面に集中しやすくなるため、サイクル寿命を十分に改善することが困難になる恐れがある。厚さの好ましい上限値は $85\mu\text{m}$ で、更に好ましい上限値は $60\mu\text{m}$ である。特に、負極活物質層の厚さは、 $10\sim60\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、大電流放電特性とサイクル寿命が大幅に向上升す。更に好ましい範囲は、 $30\sim50\mu\text{m}$ である。

【0056】負極層の厚さは、正極層の厚さと同様にして測定することができる。

【0057】前記負極活物質層の空隙率は、 $35\sim50\%$ の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。空隙率を $35\%$ 未満にすると、非水電解液の分布が不均一になる恐れがあるため、リチウムデンドライドが析出する可能性がある。一方、空隙率が $50\%$ を超えると、高容量、つまり高エネルギー密度を得られなくなる恐れがある。空隙率のより好ましい範囲は、 $35\sim45\%$ である。

【0058】負極活物質及び前記結着剤の配合割合は、負極活物質 $90\sim98$ 重量%、結着剤 $2\sim20$ 重量%の範囲であることが好ましい。特に、前記炭素物質は負極を作製した状態で片面で $10\sim70\text{g}/\text{cm}^2$ の範囲にすることが好ましい。前記負極層の密度は、 $1.20\sim$

$1.50\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にすることが好ましい。

【0059】3) セパレータ

セパレータは、正極および負極間を電気的に分離させる機能と、電解質板としての機能を有するものであり、絶縁性の多孔質シートが使用される。

【0060】例えば、多孔質フィルム、もしくは不織布を用いることができ、その材質としては、例えば、ポリオレフィン及びセルロースから選ばれる少なくとも1種類の材料からなることが好ましい。

【0061】ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。セパレータの厚さは、 $30\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。厚さが $30\mu\text{m}$ を越えると、正負極間の距離が大きくなつて内部抵抗が大きくなる恐れがある。また、厚さの下限値は、 $5\mu\text{m}$ にすることが好ましい。厚さを $5\mu\text{m}$ 未満にすると、セパレータの強度が著しく低下して内部ショートが生じやすくなる恐れがある。厚さの上限値は、 $25\mu\text{m}$ にすることがより好ましく、また、下限値は $10\mu\text{m}$ にすることがより好ましい。

【0062】セパレータは、 $120^\circ\text{C}$ 、1時間での熱収縮率を $20\%$ 以下であることが好ましい。前記熱収縮率が $20\%$ を越えると、正負極およびセパレータの接着強度を十分なものにすることが困難になる恐れがある。前記熱収縮率は、 $15\%$ 以下にすることがより好ましい。

【0063】セパレータは電解質板として機能させるために、多孔性シートを使用するが、多孔度が $30\sim60\%$ の範囲であることが好ましい。多孔度を $30\%$ 未満にすると、セパレータにおいて高い電解液保持性を得ることが困難になる恐れがある。一方、多孔度が $60\%$ を越えると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがある。多孔度のより好ましい範囲は、 $35\sim50\%$ である。

【0064】セパレータは、空気透過率が $600\text{秒}/100\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。空気透過率は、 $100\text{cm}^3$ の空気が多孔質シートを透過するのに要した時間(秒)を意味する。空気透過率が $600\text{秒}/100\text{cm}^3$ を越えると、セパレータにおいて高いリチウムイオン移動度を得ることが困難になる恐れがある。また、空気透過率の下限値は、 $100\text{秒}/100\text{cm}^3$ にすることが好ましい。空気透過率を $100\text{秒}/100\text{cm}^3$ 未満にすると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがあるからである。空気透過率の上限値は $500\text{秒}/100\text{cm}^3$ にすることがより好ましく、更に好ましい上限値は $400\text{秒}/100\text{cm}^3$ である。また、下限値は $150\text{秒}/100\text{cm}^3$ にすることがより好ましい。

【0065】次にセパレータ中に保持される非水電解質について説明する。

【0066】電解質は、非水溶媒中に溶解されて電解液としてセパレータ中に保持される。以下、非水電解質として、非水電解液を主に説明するが、これは特に液体形状に限られるものではなく、高分子材料中に非水溶媒と電解質を含有したゲル状物、固体高分子に電解質を含有させた固体状物など、リチウマイオン伝導性を有するものであればその状態によらず使用可能である。

【0067】非水電解液としては、リチウム電池の非水溶媒に電解質としてリチウム塩を溶解したものであり、溶媒成分としては、公知の非水溶媒を用いることがで、エチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）などの環状カーボネートや、環状カーボネートと環状カーボネートより低粘度の非水溶媒（以下第2の溶媒）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。第2の溶媒としては、例えばジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、ヤープチロラクトン、アセトニトリル、プロピオノ酸メチル、プロピオノ酸エチル、環状エーテルとしてテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど、鎖状エーテルとしてジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどが挙げられる。

【0068】電解質としては、アルカリ塩が挙げられるが、とくにリチウム塩が挙げられる。リチウム塩として、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）、ホウフッ化リチウム（LiBF<sub>4</sub>）、六フッ化ヒ素リチウム（LiAsF<sub>6</sub>）、過塩素酸リチウム（LiClO<sub>4</sub>）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>）などが挙げられる。とくに、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）、ホウフッ化リチウム（LiBF<sub>4</sub>）が好ましい。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル／lとすることが好ましい。

【0069】ゲル状電解質として前記溶媒と前記電解質を高分子材料に溶解しゲル状にしたもので、高分子材料としてはポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレンオキシド（PEO）などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。

【0070】固体電解質としては、前記電解質を高分子材料に溶解し、固体化したものである。高分子材料としてはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレンオキシド（PEO）などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。また、無機固体電解質として、リチウムを含有したセラミック材料が挙げられる。なかでもLi<sub>3</sub>N、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>ガラスなどが挙げられる。

【0071】薄型二次電池の場合には、以下に示すヤープチロラクトン（BL）を主体とした電解液を用いることが好ましい。電解液はヤープチロラクトン（BL）を主体とする混合非水溶媒にリチウム塩を溶解したもので、BLの組成比率は混合非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下である。比率が50体積%以下であると、高温時にガスが発生し易くなる。また、混合非水溶媒がBL及び環状カーボネートを含むものである場合、環状カーボネートの比率が相対的に高くなるた

10 め、溶媒粘度が高くなり、非水電解液の導電率が低下する。その結果、充放電サイクル特性、大電流放電特性及び-20℃付近の低温環境下での放電特性が低下する。一方、比率が95体積%を越えると、負極とBLとの反応が生じるため、充放電サイクル特性が低下する。すなわち、負極（例えば、リチウマイオンを吸収放出する炭素質物を含むもの）とBLとが反応して非水電解液の還元分解が生じると、負極の表面に充放電反応を阻害する被膜が形成される。その結果、負極において電流集中が生じやすくなるため、負極表面にリチウム金属が析出したり、あるいは負極界面のインピーダンスが高くなり、負極の充放電効率が低下し、充放電サイクル特性の低下を招く。より好ましい範囲は、60体積%以上、95体積%以下である。この範囲にすることによって、高温貯蔵時のガス発生を抑制する効果をより高くすることができると共に、-20℃付近の低温環境下での放電容量をより向上することができる。更に好ましい範囲は65体積%以上、90体積%以下である。

【0072】BLと混合される溶媒としては、環状カーボネートが負極の充放電効率を高める点で望ましい。

30 【0073】前記環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ビニレンカーボネート（VC）、トリフロロプロピレンカーボネート（TFPC）等が望ましい。特に、BLと混合される溶媒としてECを用いると、充放電サイクル特性と大電流放電特性を大幅に向上することができる。また、BLと混合する他の溶媒としては、PC、VC、TFPC、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）及び芳香族化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる第3溶媒とECとの混合溶媒であると、充放電サイクル特性を高める点で望ましい。

【0074】さらに溶媒粘度を低下させる観点から低粘度溶媒を20体積%以下含んでもよい。低粘度溶媒としては例えば鎖状カーボネート、鎖状エーテル、環状エーテル等が挙げられる。

【0075】非水溶媒のより好ましい組成は、BLとEC、BLとPC、BLとECとDEC、BLとECとMEC、BLとECとVC、BLとECとVC、あるいはBLとECとPCとVCで50ある。このとき、ECの体積比率は5～40体積%とす

13

ることが好ましい。これは次のような理由によるものである。ECの比率を5体積%未満にすると、負極表面を保護膜で緻密に覆うことが困難になる恐れがあるため、負極とBLとの反応が生じ、充放電サイクル特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。一方、ECの比率が40体積%を超えると、非水電解液の粘度が高くなつてイオン伝導度が低下する恐れがあるため、充放電サイクル特性、大電流放電特性及び低温放電特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。ECの比率の更に好ましい範囲は、10～35体積%である。また、DEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒は、負極の表面に緻密な保護膜を形成し、負極の界面インピーダンスを低下させる作用をなす。この溶媒の添加量は、特に限定されるものではなく、この作用が生じるような量に設定される。但し、非水溶媒におけるDEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類の溶媒の比率が10体積%を超えると、高温環境下で非水電解液が酸化分解するのを十分に抑制することが困難になるか、あるいは非水電解液の粘度が高くなつてイオン導電率が低下する恐れがある。このため、非水溶媒におけるDEC、MEC、PC及びVCから選ばれる少なくとも1種類の溶媒の体積比率は、10体積%以下とすることが望ましい。更に好ましい体積比率は、2体積%以下である。また、体積比率の下限値は、0.001体積%にすることが好ましく、更に好ましい下限値は0.05体積%である。

【0076】特に、50体積%より多く、95体積%以下のBL、EC及びVCを含む非水溶媒が好ましい。この非水溶媒を含む非水電解液と、リチウムイオンを吸収放出する炭素質物を含む負極とを備えた非水電解液二次電池は、負極の界面のインピーダンスを大幅に低下させることができると共に、負極に金属リチウムが析出するのを抑制することができると、負極の充放電効率を向上することができる。その結果、優れた大電流放電特性と、長寿命を実現しつつ、高温貯蔵時のガス発生を抑制して外装材の変形を抑えることができる。このように負極特性が改善されるのは、以下に説明するような作用によるものと推測される。前記二次電池においては、前記負極の表面にECによる保護皮膜が形成されるに加えて、VCによる薄くて、緻密な被膜が形成される。その結果、BLと負極との反応が更に抑えられるため、インピーダンスの低下及び金属リチウムの析出防止が達成されるものと考えられる。

【0077】また、非水溶媒としては、前述した組成を有するものの代わりに、50体積%より多く、95体積%以下のBL、EC及び芳香族化合物を含むものを用いても良い。前記芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル及びテルフェニルから選ばれる少なくとも1種類を挙げることができる。ECは、負極（例えば、リチウムイオンを吸収放出する

14

炭素質物を含むもの）の表面に付着して保護膜を形成し、負極とBLとの反応を抑制することができる。このとき、ECの体積比率は、前述したのと同様な理由により5～40体積%とすることが好ましい。また、ECの比率の更に好ましい範囲は、10～35体積%である。一方、前記芳香族化合物のベンゼン環は、負極（例えば、リチウムイオンを吸収放出する炭素質物を含むもの）の表面に吸着しやすいため、負極とBLとの反応を抑制することができる。従って、50体積%より多く、10 95体積%以下のBL、EC及び芳香族化合物を含む非水溶媒を含有する非水電解液は、負極とBLとの反応を十分に抑えることができるため、二次電池の充放電サイクル特性を向上することができる。このような非水溶媒は、さらに、DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒を含むことが好ましい。DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒を添加することによって、負極とBLとの反応を更に抑制することができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。中でも、VCが好ましい。芳香族化合物、DEC、MEC、PC、TFPC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる第3溶媒の添加量は、特に限定されるものではなく、この作用が生じるような量に設定される。但し、非水溶媒における前記第3溶媒の比率が10体積%を超えると、高温環境下で非水電解液が酸化分解するのを十分に抑制することが困難になるか、あるいは非水電解液の粘度が高くなつてイオン導電率が低下する恐れがある。このため、非水溶媒における前記第3溶媒の体積比率は、10体積%以下とすることが望ましい。更に好ましい体積比率は、2体積%以下である。また、体積比率の下限値は、0.001体積%にすることが好ましく、更に好ましい下限値は0.05体積%である。

【0078】電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/1とすることが望ましい。

【0079】非水電解液には、セパレータとの塗り性を良くするために、トリオクチルフオスフェートなどの界面活性剤を0.1～1%の範囲で添加しても良い。

【0080】非水電解液の量は、電池単位容量100mA h当たり0.2～0.6gにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。非水電解液を0.2g/100mA h未満にすると、正極と負極のイオン伝導度を十分に保つことができなくなる恐れがある。一方、非水電解液量が0.6g/100mA hを越えると、電解液量が多量になってフィルム製外装材による封止が困難になる恐れがある。非水電解液量のより好ましい範囲は、0.4～0.55g/100mA hである。

【0081】5)接着性を有する高分子  
50 前記接着性を有する高分子は、非水電解液を保持した状

態で高い接着性を維持できるものであることが望ましい。さらに、かかる高分子は、リチウムイオン伝導性が高いとなお好ましい。具体的には、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアクリレート(PMMA)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリ塩化ビニル(PVC)、またはポリエチレンオキサイド(PEO)等を挙げることができる。特に、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。ポリフッ化ビニリデンは、非水電解液を保持することができ、非水電解液を含むと一部ゲル化を生じるため、イオン伝導度をより向上することができる。

【0082】接着性を有する高分子は、正極、負極、セパレータの空隙内において微細な孔を有する多孔質構造をとることが好ましい。多孔質構造を有する接着性を有する高分子は、非水電解液を保持することができる。

【0083】電池に含まれる接着性を有する高分子の総量は、電池容量100mA・h当たり0.1~6mgにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。接着性を有する高分子の総量を電池容量100mA・h当たり0.1mg未満にすると、正極、セパレータ及び負極の密着性を十分に向上させることができ困難になる恐れがある。一方、前記総量が電池容量100mA・h当たり6mgを越えると、二次電池のリチウムイオン伝導度の低下や、内部抵抗の上昇を招く恐れがあり、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。接着性を有する高分子の総量のより好ましい範囲は、電池容量100mA・h当たり0.2~1mgである。

#### 【0084】6) 外装材

外装材には、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシートを用いることが好ましい。この外装材は、軽量であるために電池重量当たりのエネルギー密度を高くすることができますものの、可撓性(flexibility)を有するため電極群または非水電解液から発生するガスにより変形しやすい。

【0085】第1の外装材に含まれる樹脂層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等から形成することができる。好ましくは水分を遮断する役割をなす金属層と、この金属層の表裏面に樹脂層を配置し、一体化した外装材を使用することが好ましい。

【0086】属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類の金属から形成しても良いが、2種類以上の金属層を一体化させたものから形成しても良い。金属層表裏に配置される樹脂層のうち、外部と接する樹脂層は前記金属層の損傷を防止する役割をなす。この外部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。一方、内部樹脂層は、前記金属層が非水電解液により腐食されるのを防止する役割を担う。この内部樹脂層は、1種類の樹脂層、

もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。また、かかる内部樹脂層の表面に熱融着性樹脂を配することができる。

【0087】外装材の厚さが0.5mmを超えると、電池の重量当たりの容量が低下する。第1の外装材の厚さは0.3mm以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.25mm以下で、最も好ましくは0.15mm以下である。また、厚さが0.05mmより薄いと、変形や破損し易くなる。このため、厚さの下限値は0.05mmにすることが好ましい。更に好ましい下限値は0.08mmで、最も好ましい範囲は0.1mmである。

【0088】外装材の厚さは、以下に説明する方法で測定される。すなわち、外装材の封止部を除く領域において、互いに1cm以上離れて存在する3点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、平均値を算出し、この値を外装材の厚さとする。なお、前記外装材の表面に異物(例えは、樹脂)が付着している場合、この異物を除去してから厚さの測定を行う。例えは、前記外装材の表面にPVdFが付着している場合、前記外装材の表面をジメチルホルムアミド溶液で拭き取ることによりPVdFを除去した後、厚さの測定を行う。

【0089】このような各構成から形成される本発明の二次電池は、電池容量(Ah)と1kHzの電池内部インピーダンス(mΩ)の積が10mΩ・Ah以上、110mΩ・Ah以下であることが好ましい。容量とインピーダンスの積を前記範囲内にすることによって、大電流放電特性と充放電サイクル特性をより向上することができる。ここで、電池容量とは、公称容量あるいは0.2Cで放電した際の放電容量である。より好ましい範囲は、20mΩ・Ah以上、60mΩ・Ah以下である。

【0090】電池容量とインピーダンスの積を10mΩ・Ah以上、110mΩ・Ah以下にすることは、例えは、以下のような製造方法によって製造される。

#### 【0091】第1工程：電極群の作製

正極及び負極の間にセパレータとして多孔質シートを介在させて電極群を作製する。

【0092】電極群は、正極と負極をその間に接着性を有する高分子未保持のセパレータを介して渦巻き状に捲回するか、もしくは渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮するか、あるいは正極と負極をその間に接着性を有する高分子未保持のセパレータを介して複数回折り曲げることにより作製されることが好ましい。このような方法で作製すると、後述する第2工程において、正極、負極及びセパレータに接着性を有する高分子の溶液を浸透させつつ、正極とセパレータの境界及び負極とセパレータの境界全体に前記溶液が浸透するのを防止することができる。その結果、正極、負極及びセパレータに接着性を有する高分子を点在させることができると共に、正極とセパレータの境界及び負極とセパレータの境界に接着性を有する高分子を点在させることができる。正極

17

は、例えば、正極活性物質に導電剤および接着剤を適當な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。前記正極活性物質、導電剤、接着剤及び集電体としては、前述した(1)正極の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸収・放出する炭素質物と接着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスすることにより作製される。前記炭素質物、接着剤及び集電体としては、前述した(2)負極の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。前記セパレータの多孔質シートとしては、前述した(3)セパレータの欄で説明したのと同様なものを用いることができる。

**【0093】第2工程：外装材への挿入**

袋状に加工された外装材内に前記電極群を積層面が開口部から見えるように収納する。溶媒に接着性を有する高分子を溶解させることにより得られた溶液を開口部から前記外装材内の電極群に注入し、前記溶液を前記電極群に含浸させる。前記外装材としては、前述した(6)外装材の欄で説明したのと同様なものを挙げができる。前記接着性を有する高分子としては、前述した

(5)の接着性を有する高分子の欄で説明したのと同様なものを挙げができる。特に、PVdFが好ましい。前記溶媒には、沸点が200℃以下の有機溶媒を用いることが望ましい。かかる有機溶媒としては、例えば、ジメチルフォルムアミド(沸点153℃)を挙げることができる。有機溶媒の沸点が200℃を越えると、後述する真空乾燥の温度を100℃以下にした際、乾燥時間が長く掛かる恐れがある。また、有機溶媒の沸点の下限値は、50℃にすることが好ましい。有機溶媒の沸点を50℃未満にすると、前記溶液を電極群に注入している間に前記有機溶媒が蒸発してしまう恐れがある。沸点の上限値は、180℃にすることがさらに好ましく、また、沸点の下限値は100℃にすることがさらに好ましい。前記溶液中の接着性を有する高分子の濃度は、0.05～2.5重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記濃度を0.05重量%未満にすると、正負極及びセパレータを十分な強度で接着することが困難になる恐れがある。一方、前記濃度が2.5重量%を越えると、非水電解液を保持できるだけの十分な多孔度を得ることが困難になって電極の界面インピーダンスが著しく大きくなる恐れがある。界面インピーダンスが増大すると、容量及び大電流放電特性が大幅に低下する。濃度のより好ましい範囲は、0.1～1.5重量%である。前記溶液の注入量は、前記溶液の接着性を有する高分子の濃度が0.05～2.5重量%である場合、電池容量100mA h当たり0.1～2m lの範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記注入量を0.1m l未

10

20

30

40

50

18

満にすると、正極、負極及びセパレータの密着性を十分に高めることができ難くなる恐れがある。一方、前記注入量が2m lを越えると、二次電池のリチウムイオン伝導度の低下や、内部抵抗の上昇を招く恐れがあり、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。前記注入量のより好ましい範囲は、電池容量100mA h当たり0.15～1m lである。

**【0094】第3工程：乾燥**

電極群に真空乾燥を施すことにより前記溶液中の溶媒を蒸発させ、前記正極、負極及びセパレータの空隙内に接着性を有する高分子を存在せしめる。この工程により、前記正極と前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により接着されると共に、前記負極と前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により接着される。また、この真空乾燥により前記電極群中に含まれる水分の除去を同時に行うことができる。

**【0095】なお、電極群は、微量の溶媒を含むことを許容する。**

**【0096】**真空乾燥は、100℃以下で行うことが好ましい。これは次のような理由によるものである。真空乾燥の温度が100℃を越えると、前記セパレータが大幅に熱収縮する恐れがある。熱収縮が大きくなると、セパレータが反るため、正極、負極及びセパレータを強固に接着することが困難になる。また、前述した熱収縮は、ポリエチレンまたはポリプロピレンを含む多孔質フィルムをセパレータとして用いる場合に顕著に生じやすい。真空乾燥の温度が低くなるほどセパレータの熱収縮を抑制できるものの、真空乾燥の温度を40℃未満にすると、十分に溶媒を蒸発させることが困難になる恐れがある。このため、真空乾燥温度は、40～100℃にすることがより好ましい。

**【0097】第4工程：封止**

外装材内の電極群に非水電解液を注入した後、前記外装材の開口部を封止することにより薄型非水電解液二次電池を組み立てる。

**【0098】**非水電解液としては、前述した(4)非水電解液の欄で説明したものと同様なものを用いることができる。

**【0099】**前述した製造方法においては、接着性を有する高分子が溶解された溶液の注入を外装材に電極群を収納してから行ったが、外装材に収納せずに注入を行つても良い。この場合、まず、正極と負極の間にセパレータを介在させて電極群を作製する。前記電極群に前記溶液を含浸させた後、前記電極群に真空乾燥を施すことにより前記溶液の溶媒を蒸発させ、前記正極、負極及びセパレータの空隙内に接着性を有する高分子を存在せしめる。このような電極群を外装材に収納した後、非水電解液を注入し、封口等を行うことにより薄型の非水電解液

二次電池を製造することができる。外装材への収納前に電極群外周に接着剤を塗布してもよい。それにより外装材に電極群を接着することができる。また、この場合、外装材としてフィルムの代わりに金属缶を用いることができる。

#### 【0100】第5工程：初期充電

上記の如くに組み立てた二次電池に30℃～80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.5C以下の充電レートで初充電を施す。この条件での充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に30℃～80℃の温度条件下に1時間～20時間程度保管してもよい。

【0101】ここで、1C充電レートとは公称容量(Ah)を1時間で充電するために必要な電流値である。

【0102】初充電の温度を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。初充電温度が30℃未満であると、非水電解液の粘度が高いままであるために非水電解液を正極、負極及びセパレータに均一に含浸させることができない、内部インピーダンスが増加し、また活物質の利用率が低下する。一方、初充電温度が80℃を超えると、正極及び負極に含まれる接着剤が劣化する。

【0103】初充電の充電レートを0.05～0.5Cの範囲にすることによって、充電による正極と負極の膨張を適度に遅くすることができるため、正極及び負極に非水電解液を均一に浸透させることができる。

【0104】このような工程を具備することによって、電極やセパレータの空隙に非水電解液を均一に含浸させることができるために、非水電解液二次電池の1kHzの内部インピーダンスを小さくすることができ、電池容量と1kHzの内部インピーダンスの積を10mΩ・Ah以上110mΩ・Ah以下の範囲にすることができる。その結果、活物質の利用率を増大させることができるために、実質的な電池の容量を大きくすることができる。また、電池の充放電サイクル特性及び大電流放電特性を向上させることができる。

#### 【0105】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

#### 【0106】実施例1

＜正極活物質の作製＞平均粒径3μm、粒子の90%以上が平均粒径の±20%の範囲内にあり、比表面積が30m<sup>2</sup>/gの水酸化リチウム粉末と、同様な形状をしたニッケル水酸化物粉末(Ni<sub>0.75</sub>Co<sub>0.19</sub>A<sub>10.06</sub>(OH)<sub>2</sub>)を準備し、水酸化リチウム：ニッケル水酸化物を1.01:1の比率で、有機溶剤と共に分散器に投入し、均一分散した混合粉末を得た。

【0107】混合粉末を乾燥した後、混合粉末を焼成炉内に配置し、炉内に酸素ガスを流入させながら500℃で2時間仮焼成した後、さらに750℃で24時間本焼

成を行い、平均粒径10μmのLi<sub>x</sub>Ni<sub>0.75</sub>Co<sub>0.19</sub>A<sub>10.06</sub>O<sub>2</sub>を作製した。得られた正極活物質粉末のpH値、平均細孔径および気孔率を表1に示す。

【0108】＜正極の作製＞得られた正極活物質粉末91重量%をアセチレンブラック3.5重量%、グラファイト3.5重量%及びエチレンプロピレンジエンモノマー粉末2重量%とトルエンを加えて共に混合し、10cm<sup>2</sup>当たり10個の割合で直径0.5mmの孔が存在する多孔質アルミニウム箔(厚さが15μm)からなる集電体の両面に塗布した後、プレスすることにより電極密度が2.9g/cm<sup>3</sup>で、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。

【0109】＜負極の作製＞負極活物質として3000℃で熱処理したメソフェーズビッチ系炭素繊維(繊維径が8μm、平均繊維長が20μm、平均面間隔(d002)が0.3360nmの炭素質物)の粉末を93重量%と、接着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)7重量%とを混合し、これを10cm<sup>2</sup>当たり10個の割合で直径0.5mmの孔が存在する多孔質銅箔(厚さが15μm)からなる集電体に塗布し、乾燥し、プレスすることにより電極密度が1.4g/cm<sup>3</sup>で、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。

【0110】＜セパレータ＞厚さが16μm、120℃、1時間での熱収縮が20%で、多孔度が50%のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを用意した。

【0111】＜非水電解液の調製＞四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)をエチレンカーボネート(EC)とγ-ブチロラクトン(BL)の混合溶媒(混合体積比率25:75)に1.5モル/1溶解して非水電解液を調製した。

【0112】＜電極群の作製＞前述したようにして得られた正極の集電体に帯状の正極リードを溶接し、また同様にして負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した後、正極及び負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形し、電極群を作製した。

【0113】＜電池の組み立て＞アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ100μmのラミネートフィルムを袋状に成形し、これを外装材とした。この外装材に前記電極群を積層面が袋の開口部から見えるよう収納した。接着性を有する高分子であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を有機溶媒であるジメチルフルムアミド(沸点が153℃)に0.3重量%溶解させた。得られた溶液を前記ラミネートフィルム内の電極群に電池容量100mAh当たりの量が0.2mlとなるように注入し、前記溶液を前記電極群の内部に浸透させると共に、前記電極群の表面全体に付着させた。

【0114】次いで、前記ラミネートフィルム内の電極群に80℃で真空乾燥を12時間施すことにより前記有

21

機溶媒を蒸発させ、正極、負極及びセパレータの空隙に接着性を有する高分子を保持させると共に、前記電極群の表面に多孔質な接着部を形成した。PVdFの総量は、電池容量100mAh当たり0.6mgであった。

【0115】前記ラミネートフィルム内の電極群に前記非水電解液を電池容量1Ah当たりの量が4.7gとなるように注入し、前述した図1、2に示す構造を有し、厚さが3mm、幅が40mm、高さが70mmの薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0116】この非水電解液二次電池に対し、初充電工程として以下の処置を施した。まず、40°Cの高温環境下に5h放置した後、その環境下で0.2C(160mA)で4.2Vまで定電流・定電圧充電を10時間行った。その後0.2Cで2.7Vまで放電し、さらに2サイクル目も1サイクル目と同様な条件で充電を行い非水電解液二次電池を製造した。

【0117】<特性評価>得られた非水溶媒二次電池の容量及び充放電サイクル特性を調べるために0.5Cレートでの4.2V定電流・定電圧の3時間充電と1Cレートの2.7V放電のサイクルを繰り返し300サイクル使用した後の容量維持率を測定した。また、4.2V充電後90°Cで10時間の高温度貯蔵後の膨れを測定した。実施例1の電池の電池特性を表1に示す。なお、以下、表中の90°C貯蔵後の膨れでは、膨れ量が初期厚み\*

	正極活物質 pH	容量 (Ah)	使用後 容量維持率 (%)	90°C貯蔵後 膨れ	90°C貯蔵後 容量回復率
実施例1	11.2	1.00	92	◎	◎
実施例2	10.0	0.95	85	○	○
実施例3	10.5	0.97	85	◎	◎
実施例4	11.0	1.00	90	◎	◎
実施例5	11.5	1.00	90	○	○
実施例6	11.2	1.00	92	◎	◎
比較例1	9.0	0.85	80	×	×
比較例2	9.5	0.85	82	△	△
比較例3	11.7	1.05	82	△	△
比較例4	12.0	1.10	80	×	×

【表1】

## 実施例6～実施例9

正極活物質を作製する際の原料粉の粒径を変えたことを除き、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、平均細孔径が3nm～30nmの正極活物質を作製した。得られた各正極活物質を使用して実施例1と同様にして非水溶媒二次電池を作製し、さらに実施例1と同様にして電池評価を行った。その時得られた正極活物質の平均細孔径および電池特性を表2に実施例1の結果と共に示す。

【0120】比較例5、6

22

\*の3%未満の場合は○、3%以上10%未満の場合は△、10%以上20%未満の場合は△、20%以上の場合は×で表記した。また、以下、表中の90°C貯蔵後の容量回復率では、回復率が95%以上の場合は◎、90%以上95%未満の場合は○、75%以上90%未満の場合は△、75%未満の場合は×で表記した。

## 【0118】実施例2～実施例5

正極活物質の製造工程において、水酸化リチウムとニッケル水酸化物との比率を変えたことを除き実施例1と同様にしてpH10～11.5の正極活物質を作製し、得られた各正極活物質を使用して実施例1と同様にして非水溶媒二次電池を作製し、さらに実施例1と同様にして電池評価を行った。その時得られた正極活物質のpH値および電池特性を表1に示す。

## 【0119】比較例1～比較例4

正極活物質の製造工程において、水酸化リチウムとニッケル水酸化物との比率を変えたことを除き実施例1と同様にして正極活物質を作製し、pH10～11.5の範囲外となる正極活物質を得た。得られた各正極活物質を使用して実施例1と同様にして非水溶媒二次電池を作製し、さらに実施例1と同様にして電池評価を行った。その時得られた正極活物質のpH値および電池特性を表1に示す。

【表2】

正極活物質を作製する際の原料粉の粒径を変えたことを除き、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、平均細孔径が3nm～30nmの範囲外の正極活物質を作製した。得られた各正極活物質を使用して実施例1と同様にして非水溶媒二次電池を作製し、さらに実施例1と同様にして電池評価を行った。その時得られた正極活物質の平均細孔径および電池特性を表2に実施例1の結果と共に示す。

【表2】

	正極活物質 pH	平均 細孔径 (nm)	容量 (Ah)	使用後 容量維持率 (%)	90°C貯蔵後 膨れ	90°C貯蔵後 容量回復率
実施例1	11.2	18	1.00	92	◎	◎
実施例6	11.2	3	1.05	89	◎	◎
実施例7	11.2	10	1.02	90	◎	◎
実施例8	11.2	20	1.00	92	◎	◎
実施例9	11.2	30	0.98	93	◎	◎
比較例5	11.2	1	1.00	80	○	○
比較例6	11.2	50	0.90	93	○	○

## 実施例10～実施例13

正極活物質を作製する際の本焼成の温度を変えたことを除き、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、細孔容積 $0.01\text{cc/g} \sim 0.1\text{cc/g}$ の正極活物質を得た。得られた各正極活物質を使用して実施例1と同様にして非水溶媒二次電池を作製し、さらに実施例1と同様にして電池評価を行った。その時得られた正極活物質の平均細孔径および電池特性を表3に実施例1の結果と共に示す。

【0121】比較例7, 8

\*正極活物質を作製する際の本焼成の温度を変えたことを除き、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、細孔容積が $0.01\text{cc/g} \sim 0.1\text{cc/g}$ の範囲外にある正極活物質を得た。得られた各正極活物質を使用して実施例1と同様にして非水溶媒二次電池を作製し、さらに実施例1と同様にして電池評価を行った。その時得られた正極活物質の平均細孔径および電池特性を表3に実施例1の結果と共に示す。

20 【表3】

\*

	正極活物質 pH	細孔容積 (cc/g)	容量 (Ah)	使用後 容量維持率 (%)	90°C貯蔵後 膨れ	90°C貯蔵後 容量回復率
実施例1	11.2	0.0070	1.00	92	◎	◎
実施例10	11.2	0.0010	1.05	89	◎	◎
実施例11	11.2	0.0030	1.02	90	◎	◎
実施例12	11.2	0.0050	1.00	91	◎	◎
実施例13	11.2	0.0100	0.98	92	◎	◎
比較例7	11.2	0.0005	1.00	79	○	○
比較例8	11.2	0.0300	0.90	92	○	○

以上、表1から表3に示すように、正極活物質のpHを $10.5 \sim 11.5$ の範囲内に制御すると、高温貯蔵時の電池膨れが効果的に抑制されることが分かった。また、正極活物質の細孔平均径を $3 \sim 30\text{nm}$ 、最高容積を $0.001 \sim 0.01\text{cc/g}$ の範囲内に制御するとさらに電池膨れが抑制されることが分かった。

【0122】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、高温で貯蔵した際の外装材の変形が抑制され、高容量で優れた充放電サイクル特性を有する非水電解液電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解質電池の一例を示す断面図。

【図2】 図1のA部を示す拡大断面図。

【図3】 図1の非水電解質電池における正極、セパレータ及び負極の境界付近を示す模式図。

## 【符号の説明】

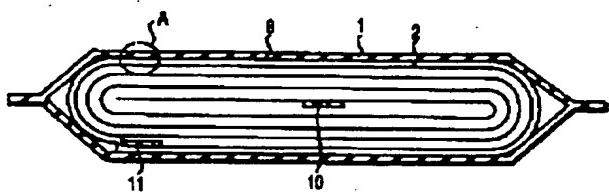
- 1 …外装材
- 2 …電極群
- 3 …セパレータ
- 4 …正極層
- 5 …正極集電体
- 6 …負極層
- 7 …負極集電体
- 8 …接着層
- 9 …接着性を有する高分子
- 10 …正極
- 11 …負極

40

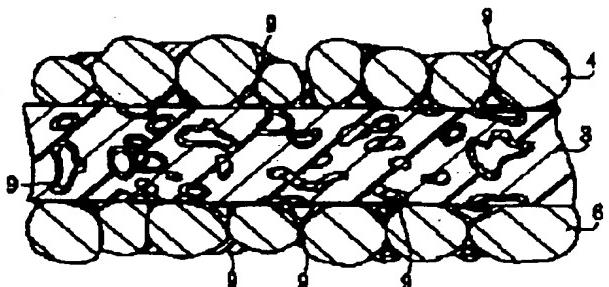
12 …正極

13 …負極

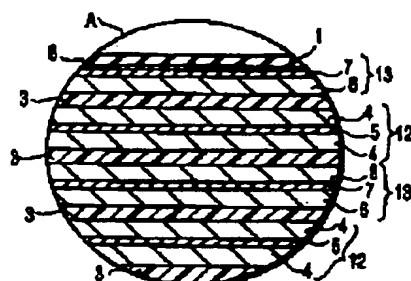
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 石井 張愛  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 上野 隆一  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 高見 則雄  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL06 AL07  
AM03 AM04 HJ00 HJ02 HJ07  
HJ10  
5H050 AA07 AA08 AA10 BA17 CA07  
CB07 CB08 HA00 HA02 HA10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**